

## 湿式プロセスにおけるオゾンの利用

著者	西村 忠久, 梅津 良昭
雑誌名	東北大学素材工学研究所彙報 = Bulletin of the Institute for Advanced Materials Processing, Tohoku University
巻	50
号	1/2
ページ	108-127
発行年	1994-12
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/33948">http://hdl.handle.net/10097/33948</a>

# 湿式プロセスにおけるオゾンの利用

西村 忠久\*, 梅津 良昭\*

Application of Ozone to Aqueous Processings.

By Tadahisa NISHIMURA and Yoshiaki UMETSU

## 1. はじめに

オゾンは酸素 3 原子からなり、特有の刺激臭（刈り取った新しい干草の臭い）がする気体である。近年工業化が進むにつれてオゾンは光化学的オキシダントの元凶とみなされ有害物とされてきたが、フロンガスによるオゾン層の破壊が地球環境の重要な問題として提起されて以来、オゾンは地表から25km付近にオゾン層を形成し、太陽からの過剰紫外線の摂取を防ぎ、地球上の生物を守る重要な気体であると認識された。

オゾンはフッ素に次ぐ強い酸化力があり、空気や酸素あるいは水を原料として製造することができる。オゾンは分解し易く、使用後の残留物は無害な酸素であるため、ヨーロッパでは上水の殺菌、脱臭、脱色に古くから利用されており、最近では1500ヶ所をこえるオゾンを用いた水処理プラントが運転されている。日本で水処理に採用されている塩素は反応後は水中にイオンとして残り、臭いとなったり、水中の有機物と化合して発がん物質トリハロメタンを作ることなどの問題が指摘されており、将来はオゾン処理に切り替えられるであろう。また、最近では、日本においてもオゾンの利用はこれ以外の多くの廃水処理、食料殺菌、半導体洗浄工程、空調、廃水系配管の浄化、脱色、表面処理等の分野に留まらず、冷蔵庫（脱臭と殺菌）、トイレ（脱臭）などの民生機器の分野まで広まりつつある。

このように世界的にオゾンに対して注目が集まり始め、1974年 IOA (International Ozone Association) が結成された。1979年 IOA によってオゾンに関する専門誌、“Ozone Science and Engineering” が創刊され、特に水処理、フミン酸の分解に関する研究が多く報告されている。

著者らはオゾンを水溶液の酸化剤として用いた場合、(1) 酸濃度が高い溶液中でも強い酸化剤として作用する、(2) 還元体の極めて低い濃度まで酸化反応を進めることができる、(3) 反応生成物は酸素であり、溶液を汚染しない、(4) 金属酸化物、過酸化物を直接析出できるので、従来の酸消費－水酸化物析出に基づく方法よりも広い溶液酸性度にわたってより多くのイオンの分離・精製が可能になる、(5) 特性制御された酸化物、過酸化物の粒子を製造することができる等と考え、オゾンの応用の基礎データを求めてきた<sup>1) - 14)</sup>。ここでは、著者らの研究結果を含めて現在までに報告された湿式プロセスにおけるオゾンの利用についての研究例をまとめてみた。

## 2. オゾンの発生

オゾンは大気中の放電現象や紫外線の照射によって発生し、自然界に常に存在する。特にこれを大量に作る方法には、酸素または空気を原料とした無声放電法と水を原料とした電気分解法があり、それぞれの特長に応じて利用される。

無声放電法は誘導体を介して2つの電極の間に交流高電圧をかけ、その間隙に起こる放電によって酸素からオゾンが発生させる方法である。乾燥した酸素を用い、放電管を直列に連結することによって含有量の高い(1~10%)オゾンと酸素の混合気体を得られる。水分や高温は発生したオゾンの分解を早めるため、電極を冷却して収量を高める。この方法は電圧や酸素流量などの条件を設定すれば再現性よく一定濃度のオゾン-酸素混合ガスを発生させることができるのが特徴である。酸素中の無声放電では、マイクロ放電中で Fig. 1<sup>15)</sup> に示すように電子をはじめ多くの charge carrier が発生し、



(Mは気体中の分子) なる反応でオゾンが生成する。同時に、



というオゾンの消耗、酸素の生成反応も進行する。空気を原料として用いた場合には、オゾン化した混合ガス中に  $N_2O$ ,  $NO_2$ ,  $NO_x$  および  $N_2O_5$  などの窒素酸化物が生成し、アルカリ洗浄などによって除去、乾燥した後に用いる必要がある<sup>16)</sup>。

無声放電式のオゾン発生器の構造は、電極、誘導体を板状に配置した平板型と同心円状にした円筒型 (Fig. 2)<sup>17)</sup> とがあり、前者は送風により、後者は流水による冷却が行われる。現在は冷

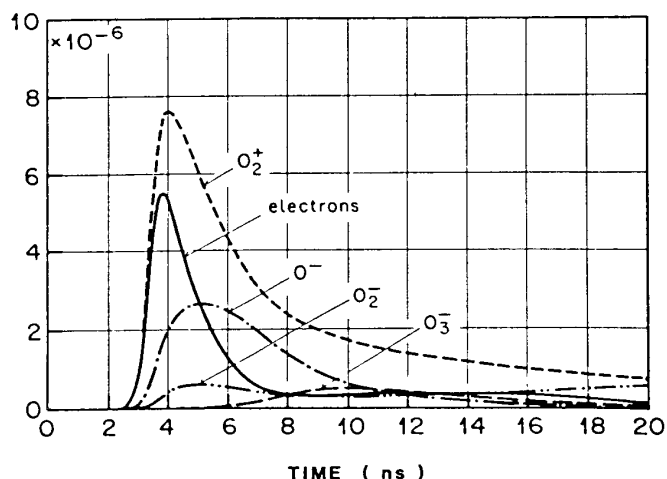


Fig. 1 Numerical simulation of the charge carriers in a microdischarge channel in silent discharge. All particle densities are normalized to the gas density in the discharge gap ( $nO=2.4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ )<sup>15)</sup>.

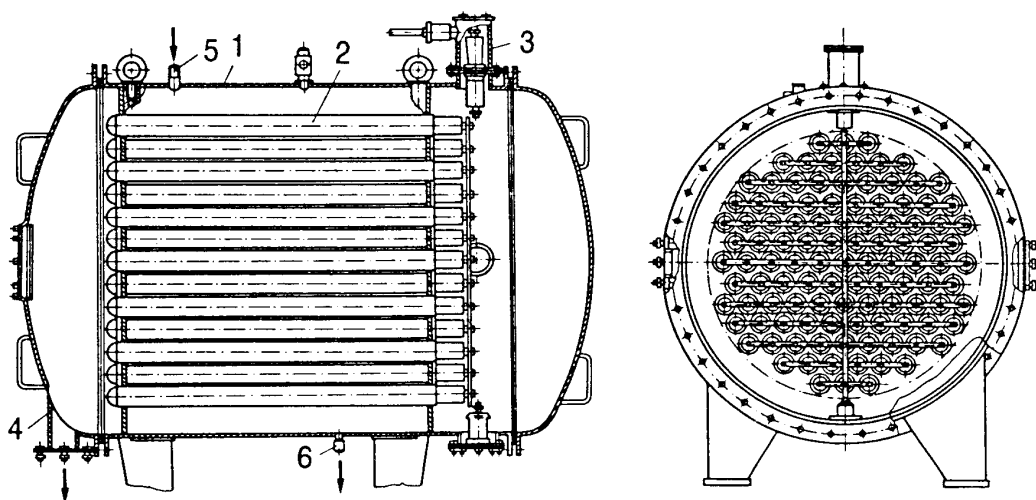


Fig. 2 High-capacity industrial ozone generator<sup>17)</sup>.

1 housing; 2 dielectric tubes; 3 oxygen inlet; 4 ozonized oxygen outlet;  
5 cooling water inlet; 6 cooling water outlet

却効率が良い円筒型が主流になりつつある。

最近では絶縁体として強度があり、熱膨張の小さいアルミナセラミックスを使用し、その一面に誘導電極を、他の面に放電電極細線を取り付けた高周波沿面放電型の高濃度発生装置<sup>18)</sup>も作製されている。このような素材、設計および加工技術の進歩により、オゾン発生器のエネルギー効率は上昇し、オゾン発生に必要エネルギーは酸素ガスを原料ガスとした場合には約 4kWh/O<sub>3</sub>kg、空気では 10kWh/O<sub>3</sub>kg 程度であり、1970年代の空気を原料としたオゾン発生装置に対する 20kWh/O<sub>3</sub>kg と比べて著しく小さくなった<sup>15)</sup>。

一方、電気分解法は高濃度オゾンの製法として研究された<sup>19)-21)</sup>。電解液(例えば比重1.1~1.4の硫酸溶液)を流し、Pt または PbO<sub>2</sub> 被覆電極をアノードとして使用する。オゾン発生は水の分解が主反応であり、



アノードで発生した活性な酸素の寄与も考えられる。



しかし、アノード反応としては、酸素発生反応が優先的に起こる。



従って、酸素発生に過電圧が高い電極材料(PbO<sub>2</sub>)を使用し、電流密度を大きくして(定電流電解においてアノード電位を高くする)オゾンの発生率を高くする。オゾン濃度は電流密度を調整することによって制御される。アノードで発生したオゾンの分解損失を抑制するためには電極を低温に保つことが必要であり、オゾンが発生するアノードは中空管状型として冷却水を流し、電流密度の増大に伴う温度の上昇を解消する。特に電解に用いる直流の中に弱い交流を重ねさせるとオゾンの収量を増大させることができる。例えば、硫酸電解液を用い、電流密度 90A/cm<sup>2</sup> (直流)と 3A/cm<sup>2</sup> (交流)で電解すると高い効率で20%強のオゾンを含む酸素が得られる。

Foller ら<sup>19)</sup> は電解液の種類と組成、アノード材、電流密度、温度、NaF 添加の効果等について詳細に検討した。 $\beta$ -PbO<sub>2</sub> はアノード材料として優れ、電解液は Fig. 3 に示すように、HPF<sub>6</sub> 溶液中で最も高いオゾン発生に電流効率が得られた。また、約 2M の H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中に 4g/L の NaF を添加するとオゾン発生に電流効率は20%と最大の値を示すことが見いだされている。

電解法は一般に低温で行われるが、Stucki ら<sup>21)</sup> は Fig. 4 に示す固体高分子電解膜を用いた常温温水電解法を開発した。PbO<sub>2</sub> アノードとカソード間に電解質とセパレータを兼ねたパーフロロ陽イオン交換膜が挟まれている。電極面は水の供給のために多孔構造である。この電解セルに純水を 50L/hr の速度で流しながら、印可電圧 3~5V、電流密度 0.5~2.0A/cm<sup>2</sup> で電解すると、アノード室で酸素とオゾンが溶解した水が生成する。電解セルを加圧すると 100mg/L 以上の高濃度のオゾン溶液が得られる。また、最近青木<sup>22)</sup> は PbO<sub>2</sub> の周りにナフィオン系のプラスチックの膜を張り、さらに膜の隙間に PbO<sub>2</sub> を詰め込んだ水電解用陽極を開発し、水への不純物の流出を防ぐとともにオゾン発生率を高めた。炭素系のオゾン濃度センサーも開発し、これと集積回路をつなぎ、オゾン発生電流を自動制御して一定濃度のオゾン溶液を生成させた。

ただし、電解法のエネルギー効率は無声放電法に比べてかなり低いのが難点であり、改善の余地が残されている。

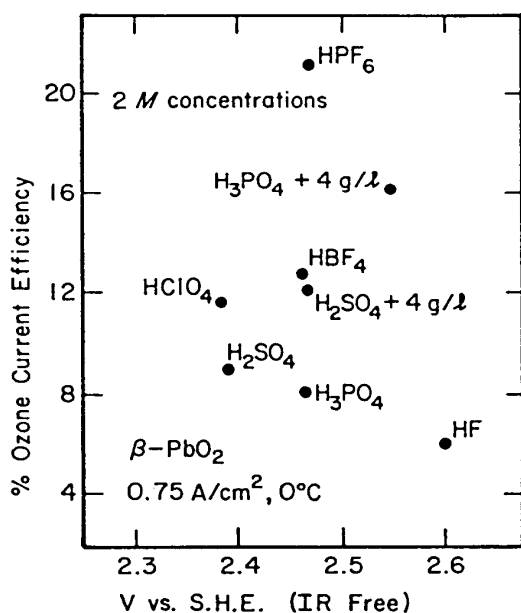


Fig. 3 Anode potential and ozone yield for different electrolytes using  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> anodes in the anodic ozone evolution (some electrolytes with 4.0 g/L NaF fluoride ion addition)<sup>19)</sup>.

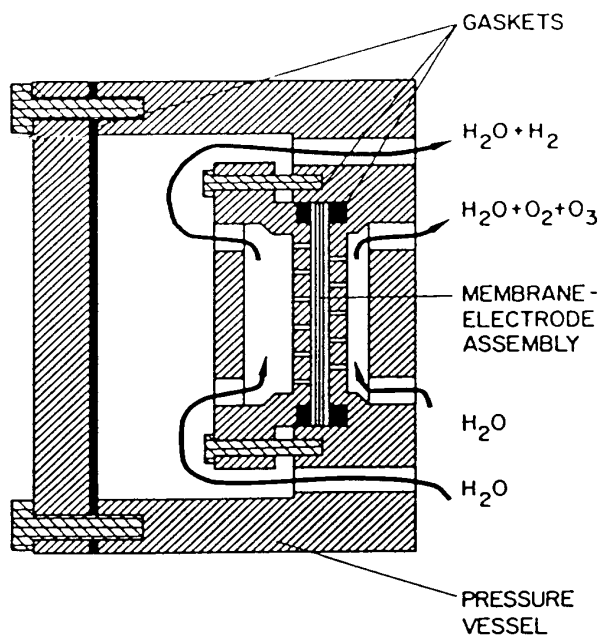


Fig. 4 Cross-section of the pressurized laboratory cell (electrode area, 30cm<sup>2</sup>)<sup>21)</sup>.

### 3. 水溶液に対する作用

水溶液中においてオゾンを経化剤として有効に利用するには、オゾンが混合ガス相から水溶液へ溶解する過程の促進が実用上重要である。また、気相および水溶液相におけるオゾンの分解過程をコントロールすることがオゾン酸化プロセスを制御するために必要である。そこで、水溶液に対するオゾンの溶解度およびオゾン水溶液の分解についてデータを集めた。1980年までに報告されたオゾンの溶解度およびそれに関連する物理定数はIUPAC発行のSolubility Data Series, Vol.73 Oxygen and Ozone 編<sup>23)</sup>に収録されている。オゾンの分解に関する文献<sup>24) - 31)</sup>は数多いが、研究者によって測定や推定の条件が異なっており、これが結果を大きく左右し、分解の速さの記述、分解の反応経路に関する見解にかなりの相違がみられる。ここでは、水溶液を取り扱う際に基本となるpHおよび温度に言及した研究を取り上げた。

#### ○ 溶解度

オゾンの水溶液に対する溶解度はオゾン分圧、温度、pHによって決まる。この場合、Henryの法則が成立する。

$$p_{O_3} = H \cdot N_{O_3} \quad (9)$$

ここで、 $p_{O_3}$ はオゾン分圧 (atm)、 $H$ はHenry定数 (atm/モル分率)、 $N_{O_3}$ はオゾンのモル分率である。

オゾンの水に対する溶解度については多くの研究者の報告がある。Ruthら<sup>32)</sup>はそれらを整理してオゾンの溶解に対するHenry定数をまとめて示した。また、彼らはHenry定数について水酸イオン濃度と温度からなる次の実験式を示した。

$$H = 3.84 \times 10^7 [\text{OH}^-]^{0.035} \exp(-2428/T) \quad (10)$$

1000 g の水に対するオゾンのモル分率は

$$N_{\text{O}_3} = \frac{n_{\text{O}_3}}{n_{\text{O}_3} + n_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{n_{\text{O}_3}}{n_{\text{O}_3} + 55.6} \quad (11)$$

で与えられる．ここで， $n_{\text{O}_3}$  は水溶液中のオゾンのモル数， $n_{\text{H}_2\text{O}}$  は水のモル数である．

(9)～(11)式から

$$n_{\text{O}_3} = \frac{\frac{p_{\text{O}_3}}{3.84 \times 10^7 [\text{OH}^-]^{0.035} \exp(-2428/T)} \times 55.6}{1 - \frac{p_{\text{O}_3}}{3.84 \times 10^7 [\text{OH}^-]^{0.035} \exp(-2428/T)}} \quad (12)$$

が得られる．オゾン濃度が十分に低いので，1000 g の水に対する  $n_{\text{O}_3}$  の値は溶解したオゾン濃度 (mol/L) に等しいと考えてよいから，(12)式を用いて求めたオゾン分圧 0.01atm, 25, 50 および 70℃ における各 pH の溶液中のオゾン濃度 (mg/L) を Fig. 5 に示した．pH および温度の上昇にしたがってオゾンの溶解度は低下することが分かる．

種々の電解質水溶液へのオゾンの溶解量の報告もあり， $\text{H}_2\text{SO}_4$ <sup>33)</sup>,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ <sup>34)</sup>,  $\text{MgSO}_4$ <sup>34)</sup>,  $\text{KClO}_3$ <sup>34)</sup>,  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ <sup>34)</sup>,  $\text{CH}_3\text{COONa}$ <sup>34)</sup>,  $\text{NaHCO}_3$ <sup>34)</sup>,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ <sup>35)</sup>,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ <sup>35)</sup>,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ <sup>35)</sup>,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ <sup>35)</sup> 等の水溶液へのオゾンの溶解度は水よりも小さい． $\text{CH}_3\text{COOH}$ <sup>34)</sup> には水の10倍以上のオゾンが溶解する．

#### ○ 水溶液の分解

オゾンは pH が高い程不安定である．その一例を Fig. 6 (15℃)<sup>24)</sup> に示す．Stumn はこれらの測定結果から，pH7.6～10.4 の範囲におけるオゾンの分解速度式を次式で表した．

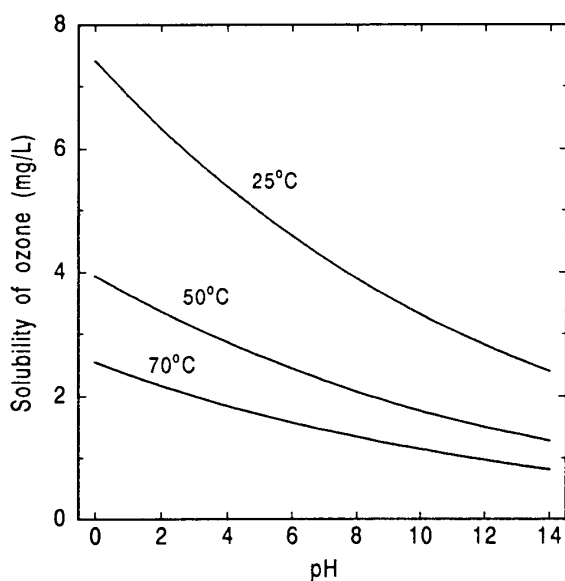


Fig. 5 Solubility of ozone in aqueous solution at different pH.  $p_{\text{O}_3} = 0.01$  atm.

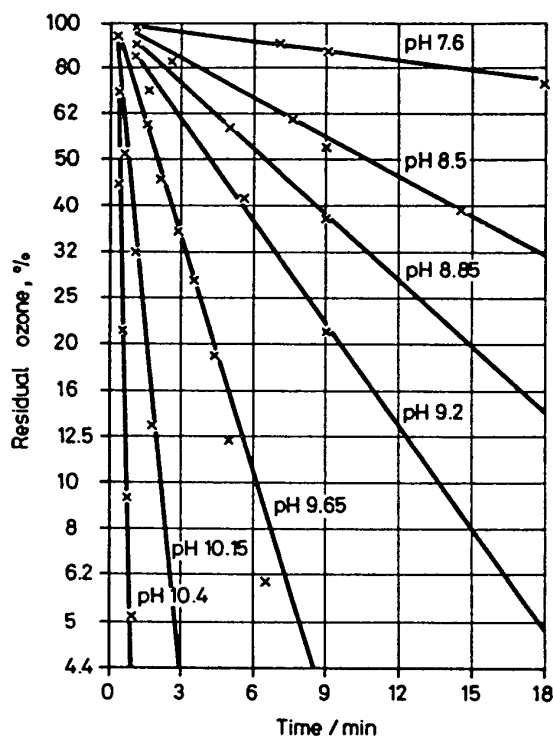


Fig. 6 Dependence of ozone decomposition rate on pH in aqueous solution (15℃)<sup>24)</sup>.

$$-d[O_3]/dt = k[O_3][OH^-]^{0.75} \quad (13)$$

Nadezhdin<sup>25)</sup> はさらに広い pH 範囲について検討し、

$$-d[O_3]/dt = k_1[O_3]^{1.5}[OH^-]^{0.5} \quad (3 < \text{pH} < 7) \quad (14)$$

$$-d[O_3]/dt = k_2[O_3][OH^-] \quad (\text{pH} = 7) \quad (15)$$

$$-d[O_3]/dt = k_3[O_3][OH^-]^{0.5} \quad (7 < \text{pH} < 12) \quad (16)$$

のような pH によって変化するオゾンの分解反応についての速度式を提案した。

オゾンの分解の過程で、 $HO_2$ 、 $O_2^-$ 、 $O_3^-$ 、 $OH$ 、 $H_2O_2$  などの非常に活性な中間体が生成すると考えられ、広い pH およびオゾン濃度にわたる分解反応の進行を表す実験式として

$$-d[O_3]/dt = k_{OH^-}[O_3][OH^-] + k_2[O_3]^2[OH^-] \quad (17)$$

なる 2 項からなる式が Tomiyama ら<sup>28)</sup>、Hoigne ら<sup>29)</sup> および Hart ら<sup>30, 31)</sup> によって導かれた。係数  $k_{OH^-}$  および  $k_2$  はオゾン濃度および pH、 $CO_3^{2-}$ 、 $HCO_3^-$ 、 $PO_4^{3-}$  などの反応物の存在によって大きく変化する。このように他の研究者の報告もオゾン濃度および水酸イオン濃度に関する次数に相違があり、オゾン分解の反応経路については未だ定説がなく、反応条件を揃えたデータに基づく検討が待たれているのが現状である。

$KClO_3$ 、 $Na_2SO_4$  などの中性電解質水溶液ではオゾンの分解は純水中と大差なく進行し、電解質の濃度により余り影響を受けない。 $H_2SO_4$ 、 $H_3PO_4$  等の酸の希薄溶液においてはオゾンの分解は純水中よりもはるかに遅くなり、酸濃度が上昇するほどオゾンの安定度も増す。 $Na_2HPO_3$ 、 $NaHCO_3$ 、 $Na_2CO_3$  等の弱アルカリ性電解質溶液においては、オゾンの分解は溶質濃度の上昇とともに速くなり、濃度 0.1mol/L 以上では反応が非常に速く、瞬間的に分解する<sup>35)</sup>。

また、温度の上昇はオゾンの分解を著しく高める。著者らも、オゾンによる酸化反応実験において、いずれの金属イオンの酸化反応も 70℃ 以上になるとオゾンの分解が溶液への溶解よりも速くなるために、酸化反応速度が急激に低下することを観察している。

#### 4. 特許にみるオゾンの酸化剤としての利用

オゾンの利用に関わる特許は、オゾン発生装置や水溶液への吹き込みノズルの設計、飲料水や廃水の処理をはじめとしてオゾンの強い酸化力によって有機物を分解して浄化、殺菌、脱臭、脱色するプロセス、空気の酸化浄化等多岐にわたっている。これらの特許の中から水溶液中の金属の酸化に基づく湿式プロセスに関係の深いオゾンの利用例を Table 1 に示す。ここでは、有機物、腐食酸および水処理に適用される低濃度の金属イオンなどの酸化処理に関する特許は省略した。金属イオンの酸化、酸化・析出あるいは錯化剤の酸化分解による金属成分の分離を実現するための強力な酸化剤としてオゾンを用いている。また、鉛製錬で生じる硫酸中の有機物不純物を酸化分解して脱色するプロセスは細倉鋳業(株)細倉製錬所で稼働中であるが、原料ガスとして酸素を用い、反応後の酸素ガスを焼結工程で使用するによって経済性を維持している。

Table 1 Patents using ozone as an oxidizing agent.

対象物質	内 容	文献
CN <sup>-</sup>	銀めっき廃液 (pH > 9) 中の遊離 CN <sup>-</sup> を酸化分解し, その濃度を低下させることにより AgCN を析出・回収する.	36
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	AgNO <sub>3</sub> 溶液中の NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> を酸化し, AgNO <sub>2</sub> を含まない写真用高純度 AgNO <sub>3</sub> を製造する.	37
Mn <sup>2+</sup>	りん酸中の Mn <sup>2+</sup> を酸化し, MnO <sub>2</sub> として除去して高純度のりん酸を調製する.	38
Mn <sup>2+</sup> Cl <sup>-</sup>	硫酸酸性 ZnSO <sub>4</sub> 溶液中の Mn <sup>2+</sup> および Cl <sup>-</sup> を酸化し, それぞれ MnO <sub>2</sub> および Cl <sub>2</sub> として除去して亜鉛電解液を調製する.	39
Fe <sup>2+</sup>	酸性溶液中の Fe <sup>2+</sup> を酸化し, 電子部品のエッチング液を再生する. 酸化反応の終了時は酸化還元電位 (ORP) の変化から読み取り, オゾンの過剰使用を防ぐ. この方式を採用するとエッチングと劣化液の再生・循環システムの自動化も計れる.	40
Fe <sup>2+</sup>	亜鉛めっき液 (pH=2) 中の Fe <sup>2+</sup> の一部をオゾンで酸化した後, Zn 系中和剤で pH4 付近に調整し, さらに空気または酸素を用いて残りの Fe <sup>2+</sup> を酸化してめっき液中の鉄を Fe(OH) <sub>3</sub> として除去する. この 2 段階酸化法によって生成した沈澱物の沈降性, ろ過性は 1 段階酸化法 (pH 2 あるいは 4) に比べて著しく優れている.	41
Co <sup>2+</sup>	NiSO <sub>4</sub> 溶液 (pH=5.3) 中の Co <sup>2+</sup> を酸化し, Co(OH) <sub>3</sub> として除去して高純度のニッケル溶液を調製する.	42
Co <sup>2+</sup> Mn <sup>2+</sup> Fe <sup>2+</sup> Ti <sup>+</sup>	亜鉛湿式製錬のカドミウム製錬工程の ZnSO <sub>4</sub> -CoSO <sub>4</sub> 溶液中の Co <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> および Ti <sup>+</sup> を酸化し, 沈殿させると同時に As, Sb 等の不純物も吸着させて分離除去し, 高純度のカドミウム電解液を調製する.	43
SbO <sup>+</sup> Bi <sup>3+</sup>	硫酸酸性銅電解液中の SbO <sup>+</sup> と Bi <sup>3+</sup> を酸化し, 沈殿除去して銅電解液を再生する.	44
RuNO <sup>3+</sup>	硝酸溶液中の RuNO <sup>3+</sup> を酸化して RuO <sub>4</sub> として気化させた後, NO ガスを用いて RuO <sub>4</sub> を還元し, RuO <sub>2</sub> を得る.	45
RuNO <sup>3+</sup>	加熱硝酸溶液中に溶解した放射性廃棄物中のルテニウムを酸化して RuO <sub>4</sub> として気化させる. 吸着剤 (シリカゲル, ゼオライト, ポリエチレンなど) に吸着した RuO <sub>4</sub> を還元溶解して金属 Ru を得る.	46
	あるいは NaOH 溶液に吸収した Na <sub>2</sub> RuO <sub>4</sub> を還元剤 (ギ酸, ヒドラジン, 水素化ホウ素ナトリウムなど) で還元して金属 Ru を得る.	47
有機物	オゾンと着色製錬硫酸とを接触させ, 硫酸中に混入した有機物 (主に未燃焼浮選剤) を分解・脱色して高品質の硫酸を製造する (稼働中).	48

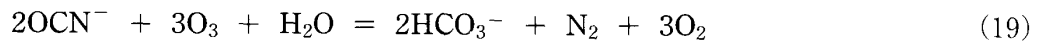


## 5. 文献にみるオゾンの酸化剤としての利用

オゾンを酸化剤として工業的に利用することを目的とした研究の報告はここ10年間で著しくふえてきている。水中の黴，微生物などの色，臭い，毒性の原因の酸化分解，シアン化物イオンや未飽和いおう酸化物イオンなどの酸素や空気による酸化が困難なイオンの酸化に関するものが多くみられる。ここでは，水溶液中のアニオン，カチオンの酸化についての最近の報告をまとめた。

### ○ シアン化物イオンの酸化分解<sup>49)–55)</sup>

シアン化物イオンは多くのめっき廃液や貴金属製錬廃液中に含まれる。通常，シアン化物イオンの分解処理にはアルカリ塩素法や電解酸化法が採用されている。前者は反応の途中で有毒な塩化シアンの発生のおそれや残留塩素による有機塩素化合物の生成等の問題がある。後者は低濃度では溶液の電気抵抗が高くなり，シアン化物イオンの酸化の電流効率およびエネルギー効率が著しく悪くなるため，高濃度溶液を処理の対象にしている。このようなことから，低濃度から中濃度にわたるシアン化物イオン ( $\text{CN}^-$ ) の分解処理として処理後溶液を汚染しないオゾン酸化法が注目されている。オゾンによる  $\text{CN}^-$  の酸化反応は



であり， $\text{CN}^-$  は酸化されてシアン酸イオン ( $\text{OCN}^-$ ) となり， $\text{OCN}^-$  はさらに酸化されて炭酸イオンと窒素に分解される。 $\text{OCN}^-$  の毒性は  $\text{CN}^-$  の1/1000程度であり， $\text{CN}^-$  を  $\text{OCN}^-$  に完全に酸化するためにオゾンが有効である。これらの反応の進行の一例を Fig. 7 (20℃)<sup>53)</sup> に示す。 $\text{CN}^-$  の酸化速度は pH の上昇と共に増大する。pH2.5 および 7.0 では  $\text{CN}^-$  および  $\text{OCN}^-$  の酸化反応が併行して進行するが，pH11.2 の強アルカリ性水溶液中では  $\text{CN}^-$  の酸化反応が終了した後に， $\text{OCN}^-$  の酸化反応が進行する。

$\text{CN}^-$  の酸化は中性<sup>53)</sup> およびアルカリ性<sup>50, 51, 53)</sup> 水溶液中ではオゾン分圧に関して1次反応であり， $\text{CN}^-$  の酸化反応が優先する強アルカリ性水溶液中では  $\text{CN}^-$  濃度に関して0.50次反応である<sup>50, 51, 53)</sup> と報告されている。また，30℃までの温度の上昇は  $\text{CN}^-$  の酸化速度を増大させる<sup>50)</sup>。

$\text{CN}^-$  と共存する金属イオンの中で，Zn(II)<sup>49, 50)</sup> および Sn(II)<sup>50)</sup> イオンは  $\text{CN}^-$  の酸化速度

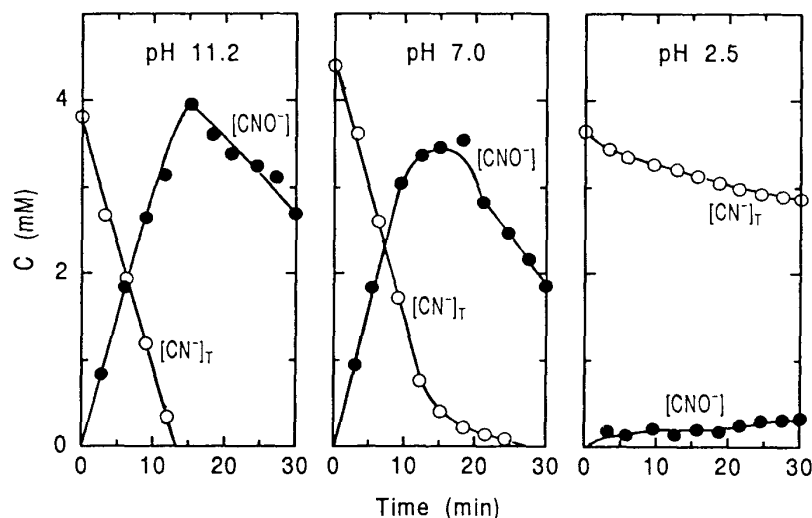


Fig. 7 Profiles of total cyanide and cyanate in bubbles reactor using ozone for pH 11.2, 7.0 and 2.5 (20℃)<sup>53)</sup>.

に影響を与えないが,  $\text{Cu(II)}$  イオンは酸化反応を加速する傾向がみられる<sup>49,50,55</sup>). 特に  $\text{Cu(II)}$  濃度が  $2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  付近でその促進効果が著しい<sup>50</sup>).  $\text{OCN}^-$  の酸化速度は  $\text{CN}^-$  の酸化に比べて遅く, pH12 付近で最大となる<sup>52</sup>).

#### ○ $\text{Fe(CN)}_6^{4-}$ の酸化<sup>56)</sup>

Mo のエッチング過程で液中に蓄積する  $\text{Fe(CN)}_6^{4-}$  をオゾンにより  $\text{Fe(CN)}_6^{3-}$  へ酸化し, エッチング液を再生, 循環使用する方法が提案された.  $\text{Fe(CN)}_6^{4-}$  の酸化は十分に進行するが, 液中に  $\text{MoO}_4^{2-}$  が蓄積し, エッチング速度が低下する点の解決が残されている.

#### ○ 金属シアン化物溶液の酸化・沈殿<sup>57-58)</sup>

金製錬の廃水は遊離  $\text{CN}^-$  イオン,  $\text{Cu}$  および  $\text{Zn}$  の分解し易いシアン化物錯イオン,  $\text{Fe(II)}$ ,  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Au}$  および  $\text{Co}$  などの強固な錯イオンを含んでおり, いろいろな方法に基づく処理プラントが稼働中である.  $\text{CN}^-$  イオンの分解にオゾンの酸化力を利用し, 装置および操作の簡素化, 穏やかな反応条件の採用を実施する可能性が検討されている. 遊離  $\text{CN}^-$  や  $\text{Cu}$  および  $\text{Zn}$  イオンと弱い結合で錯イオンを形成している  $\text{CN}^-$  はオゾンの吹き込みによって簡単に酸化分解する. しかし,  $\text{Fe(II)}$  あるいは  $\text{Fe(III)}$  が共存する溶液では  $\text{Fe(CN)}_6^{3-}$  が分解し難く, オゾン酸化後に  $\text{Cu}$  との反応による  $\text{Cu}_3[\text{Fe(CN)}_6]_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  の沈殿と組み合わせることが合理的と考えられている. 実際のプラント排水の処理を試み, 1 kg の  $\text{CN}^-$  イオンの分解に消費されるオゾンは 2 ~ 5 kg になることが報告された<sup>57)</sup>.

銀, 金の廃シアン化物溶液に対するオゾンの適用も提案されている. この方法では,  $\text{Ag}$  のシアン化物錯イオンを安定化させている, いわゆる遊離  $\text{CN}^-$  イオンを酸化分解した後に pH を下げることによって, 水に対する溶解度が小さい  $\text{AgCN}$  を析出させて回収する<sup>36, 58)</sup>.

このような実際に近い試験では, オゾンの反応自体は非常に速く定量的に進行するので, 気相から水溶液へのオゾンの移行を促進することが技術的に重要であることが指摘されている.

#### ○ アンモニウムイオンの酸化<sup>59)-61)</sup>

オゾンによる  $\text{NH}_4^+$  の酸化反応は

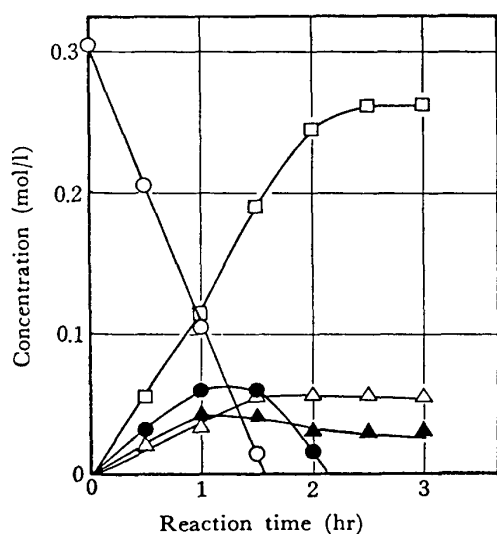


Fig. 8 Oxidation of thiosulfate in neutral solution with ozone<sup>64)</sup>.  
Temp.: 25°C,  $\text{O}_3$ : 5.16 g/hr,  $\text{O}_3$ - $\text{O}_2$ : 2.1 N.T.P. l/min.  
-○-:  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , -●-:  $\text{SO}_3^{2-}$ , -□-:  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  
-▲-:  $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$ , -△-:  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ .

で表され, 硝酸イオンまで酸化される. pH7 以上において酸化が進み,  $\text{NH}_4^+$  濃度に関して 1 次反応である<sup>60)</sup>.

#### ○ 硫化物イオンの酸化<sup>62,63)</sup>

オゾンによって pH8~12 の水溶液中の  $\text{HS}^-$  は  $\text{SO}_3^{2-}$  を経由して  $\text{SO}_4^{2-}$  まで酸化される.

#### ○ チオ硫酸イオンの酸化<sup>64)</sup>

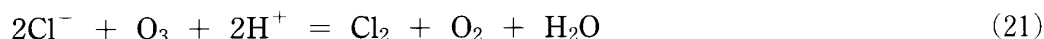
Fig. 8 に見られるように, 中性水溶液中のチオ硫酸イオンはオゾンによって全硫黄の約 40% が  $\text{SO}_4^{2-}$  まで酸化される. 酸化進行の段階で  $\text{SO}_3^{2-}$  が生成するが, 反応時間の経過に伴って酸化消失する. 残りの硫黄は  $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$  および  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$  となり, それ以上の酸化は非常に遅い. アルカリ性溶液中では  $\text{SO}_4^{2-}$  まで完全に酸化される.

○ 亜硫酸イオンの酸化<sup>65, 66)</sup>

亜硫酸イオンはオゾンによって  $\text{SO}_4^{2-}$  に酸化される。オゾンによる酸化速度は pH の上昇とともに増大する。pH4 以下の溶液中では、酸化反応はオゾン濃度および  $\text{S(IV)}$  濃度に関してそれぞれ 1 次反応である。

○ 塩化物イオンの酸化<sup>67)</sup>

オゾンによる  $\text{Cl}^-$  の酸化反応は



で表される。0 および 9.5℃,  $\text{Cl}^-$  濃度 0.025~0.10mol/L,  $\text{H}^+$  濃度 0.01~0.20mol/L の範囲における酸化は  $\text{O}_3$  濃度,  $\text{Cl}^-$  濃度および  $\text{H}^+$  濃度に関してそれぞれ 1 次反応であることが観察された。酸化速度は  $\text{Cu}^{2+}$  および  $\text{Fe}^{3+}$  が存在しても変化しないが,  $\text{Co}^{2+}$  濃度の増加により著しく増大する。

○ Fe(II) の酸化<sup>68-70)</sup>

亜鉛焼鉱の中性浸出液やエッチング廃液等の実際のプロセスで現れる溶液中で  $\text{Fe}^{2+}$  をオゾンによって酸化する試験が行われ、特に pH が 0~2 という酸性溶液においてオゾン酸化が有効であることが確認されている。酸化反応は  $\text{FeO}^{2+}$  をはじめとする中間生成物が関与する複雑な反応経路をたどると考えられる。また、強い酸性溶液では、 $\text{O}_3$  から  $\text{Fe}^{2+}$  への O の移行が反応の進行を決定する領域があることが提案された。

○ Mn(II) の酸化<sup>71)</sup>

河川、湖沼の水に含まれる Mn(II) を、オゾン酸化と粒状活性炭吸着の組み合わせによって、従来の空気・塩素による酸化および砂層による濾過に基づく方法よりも高い効率で、低濃度まで除去できることを見だし、大型化のための試験が行われている。

○ Fe(II), Mn(II) の同時酸化<sup>72, 73)</sup>

河川から取り込んだ飲料用水の浄化プロセスにおいて、強い酸化剤を用いて金属イオンの酸化除去およびフミン酸等の有機汚染物の除去を行う。オゾンを用いると Fe(II), Mn(II) の両イオンは非常に低い濃度まで酸化・析出反応によって除去されるが、その反応の速さは共存する反応物とともに大きく変わる。

## ○ 鉱石の酸化浸出

ウラン鉱石の酸浸出では、U(IV) を U(VI) へ酸化して浸出する。この過程で酸化ポテンシャルが低下せず、操業場所の近くで調達でき、取扱いが容易であることが実用酸化剤として必須の条件である。酸素、オゾンが反応性および経済性の面から有効な酸化剤として取り上げられ、試験が行われた<sup>74, 75)</sup>。代表的な銅鉱石である黄銅鉱 ( $\text{CuFeS}_2$ ) の硫酸溶液による浸出へのオゾンの利用が検討された<sup>76)</sup>。オゾンの強い酸化力のために鉱石表面に元素状いおうが被膜を形成して浸出反応を阻害することがなく、20℃ で十分な浸出速度が得られている。MoS<sub>2</sub> の NaOH 溶液による酸化浸出においても、オゾンの利用によって空気酸化の約 100 倍の浸出速度を得ている<sup>77)</sup>。

## 6. オゾンによる金属イオンの酸化に関する著者らの研究

オゾンは水溶液中でも非常に強い酸化力を発揮する。酸素による酸化が起こりにくい酸濃度が低い溶液中の金属イオンの酸化、あるいは酸化反応を進めるために非常に高い温度あるいは加圧が必要な系などへの適用によって、新しいタイプの湿式プロセスの実現が期待される。

従来は金属イオンの酸化、析出には、過剰の酸を消費、pH を高くしてから酸化し、水酸化物を沈殿させ、必要があれば沈殿を加熱、脱水するという方法が採られてきた。この方法では、手

数とエネルギーを要し、目的酸化物の性質が水酸化物の沈殿の段階で決まってしまう、直接コントロールすることが出来ない。また、中和用試薬の使用、中和沈殿物の固液分離およびその処理などの問題が残る。オゾン酸化のような高いポテンシャルにおける反応を採用することによって、これらの問題の解消を考えることが出来る。そこで著者らは、種々の金属イオンについて、水溶液中のオゾン酸化あるいは酸化・析出反応の進行、酸化物沈殿の特性などを系統的に調べ、この結果に基づいて、オゾン酸化反応の利用による分離、反応条件の設定による沈殿粒子の特性の制御の可能性について検討した。

Fig. 9 に、ここで概説する金属 (M) について、M-H<sub>2</sub>O 系の *Eh*-pH 図を示す。代表的な実験条件に合わせて金属イオン濃度を 0.1mol/L、酸素およびオゾンの分圧をそれぞれ 1.0 および 0.01atm として計算した。いずれの系においても複数の酸化状態を有し、pH および酸化ポテンシャルによって多種の化学種が現れている。Mn, Co, Ni および V を含む系では、低い pH でもオゾンを用いて十分に高い酸化力を与えると酸化物が生成する領域に直接到達出来ることが示されている。

一連の実験では、乾燥した酸素ガスを 500mL/min の速度でオゾン発生装置の放電室に流し、放電電流を調整して得た所要のオゾン分圧 ( $5 \times 10^{-3} \sim 4 \times 10^{-2}$ atm) のオゾン-酸素混合ガスを水溶液中に吹き込んだ。

酸化反応の進行は酸化還元電位 (ORP) を連続的に測定して追跡した。溶液と酸化物沈殿を適宜採取し、溶液は目的イオンの化学分析に、沈殿は化学分析および X 線回折、熱分析をはじめとする特性の分析に供した。

以下に各系で見られた代表的な結果を示し、オゾン酸化反応の特徴をまとめて示す。

#### ○ As(III) の酸化<sup>1)</sup>

ひ素を含む製錬中間産物の処理水溶液や鉱山排水からひ素を沈澱法によって除去する場合、As(V) は As(III) に比べてよく除去される<sup>78-81)</sup>。また、硫酸酸性の銅電解液中のひ素は TBP 抽出法によって As(V) のみが選択的に抽出される<sup>82)</sup>。このような方法を利用する際には As(III) の酸化処理は不可欠である。ここでは、オゾンによる As(III) の酸化に影響を及ぼす因子として、オゾン分圧、pH あるいは硫酸濃度および温度を取り上げた。オゾン-酸素混合ガスの吹き込みによって溶液中の As(III) 濃度は低い濃度まで時間に対してほぼ直線的に低下する。その速さはオゾン分圧に対して 1 次の依存性を示す。pH が上昇すると水溶液へのオゾンの溶解量が減少することを考慮し、溶存オゾンと As(III) の反応の速さを pH に対して示すと Fig. 10 となる。いずれの温度においても直線関係が得られ、pH に対する傾きは -0.05 であり、酸化反応は

$$-d[\text{As(III)}]/dt = k_1[\text{O}_3(\text{aq})]/[\text{H}^+]^{0.05} \quad (22)$$

と表される。また、硫酸濃度を 0 から 14.7mol/L まで変えて酸化速度を測定した結果を Fig. 11 に示す。硫酸濃度が 7.0mol/L までは酸化反応がわずかに遅くなるにすぎず、オゾンによって濃厚酸溶液においても As(III) の酸化が可能である。酸化速度は 25~70℃ の範囲ではほとんど変化しない。

#### ○ V(IV) の酸化および酸化・析出<sup>2-4)</sup>

水溶液中の V(IV) は酸素で酸化し難く、酸化を進めるためには非常に高い温度を必要とする<sup>83)</sup>。また、バナジウムは複数の酸化状態をとるほかに、5 価のバナジウムイオンは pH および濃度によって異なる化学種として存在する。即ち、低い pH では VO<sub>2</sub><sup>+</sup> となり、高い pH の溶液中では濃度が上昇するにしたがって多核バナジン酸イオンを形成するようになるために、バナジウムイオン種の酸化反応は非常に複雑である。

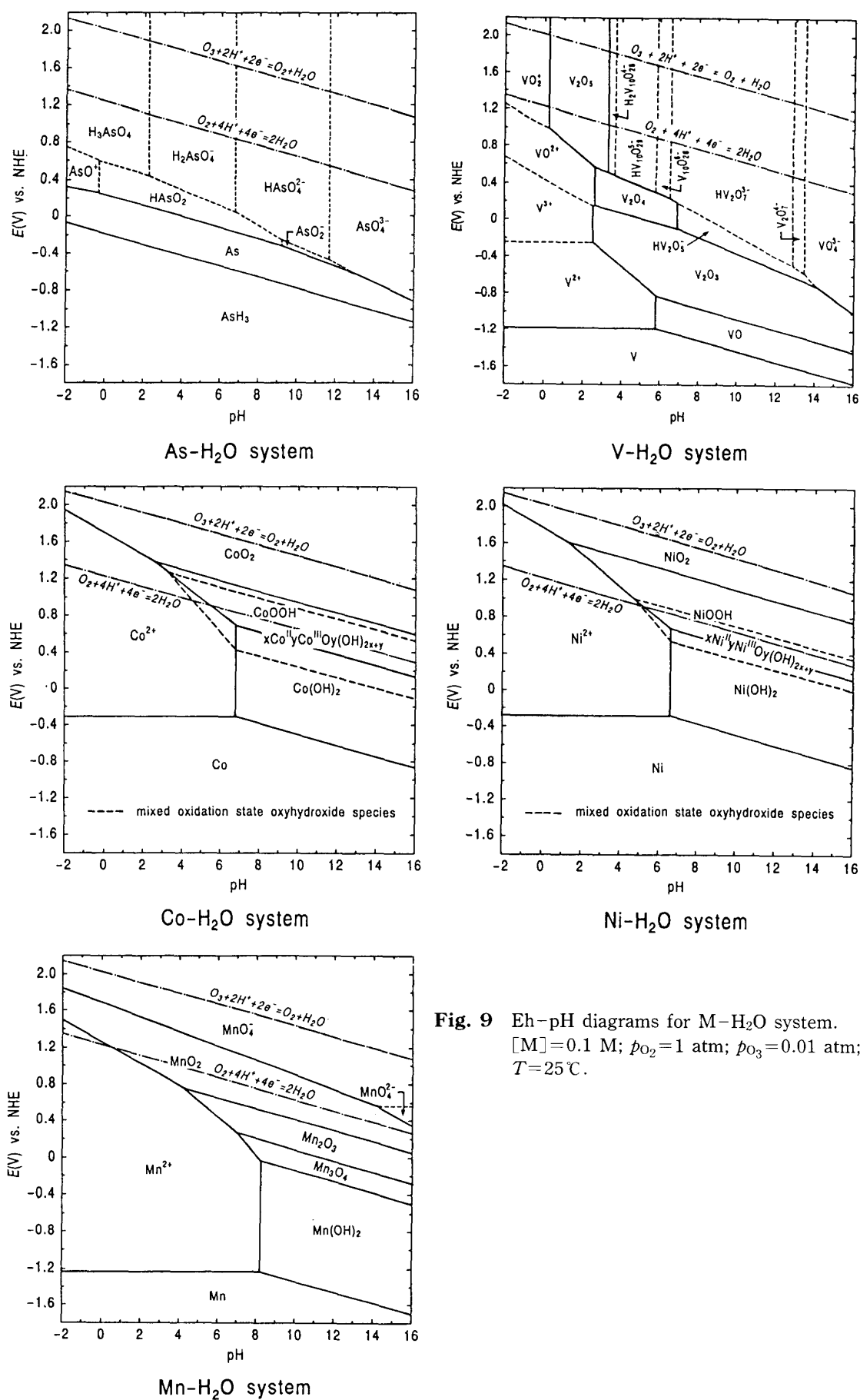
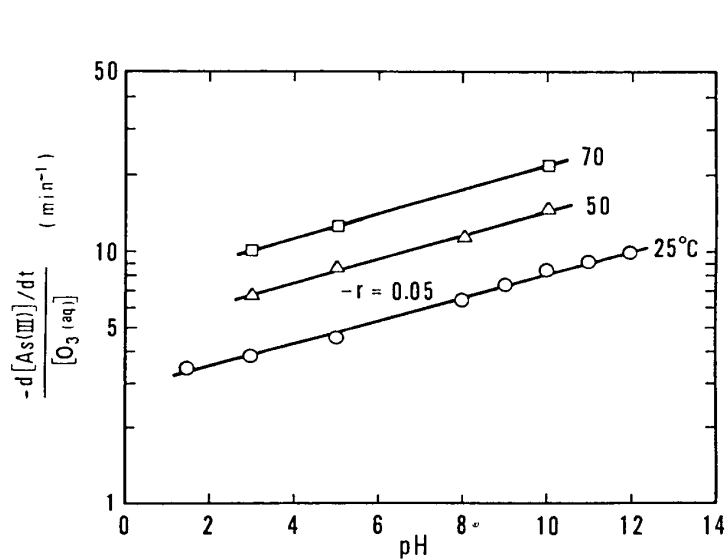
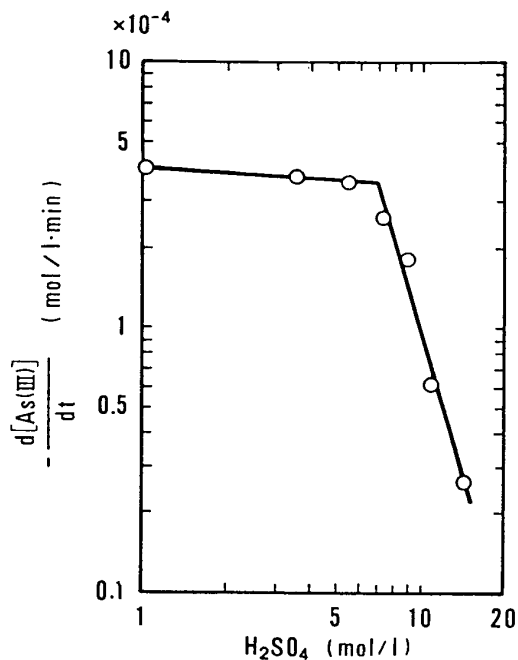


Fig. 9 Eh-pH diagrams for M-H<sub>2</sub>O system.  
 $[M] = 0.1 \text{ M}$ ;  $p_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$ ;  $p_{\text{O}_3} = 0.01 \text{ atm}$ ;  
 $T = 25^\circ \text{C}$ .



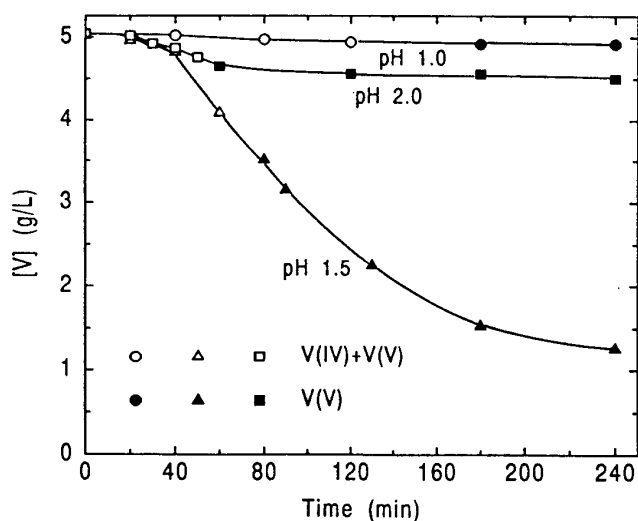
**Fig. 10** A plot of  $\log(-d[\text{As(III)}]/dt/[O_3(\text{aq})])$  versus pH.  $[\text{As(III)}]_0 = 1.0 \text{ g/L}$ ;  $p_{O_3} = 0.0086 \text{ atm}$ .



**Fig. 11** A plot of  $\log(-d[\text{As(III)}]/dt)$  versus  $\log[H_2SO_4]$ .  $[\text{As(III)}]_0 = 1.0 \text{ g/L}$ ;  $p_{O_3} = 0.0086 \text{ atm}$ ;  $T = 25^\circ\text{C}$ .

りん酸溶液中のバナジウムをバナジン酸塩として析出分離する方法<sup>84)</sup> や重油専焼発電所から生ずる煤の湿式処理プロセスにおける  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  としての分離回収<sup>85)</sup> は高純度バナジウム化合物を製造する二次資源処理法として最近実用化されたプロセスである。いずれも V(IV) の酸化工程を含んでいる。このような水溶液中の V(IV) の酸化にオゾンを利用し、低温、常圧における酸化の遂行について検討した。

Fig. 12 に pH1.0, 1.5 および 2.0 における V(IV) の酸化および析出反応の進行によるバナジウム濃度の変化を示す。温度が  $25^\circ\text{C}$  と低いにもかかわらず、いずれの pH においても V(IV) の

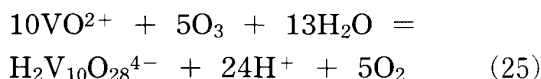
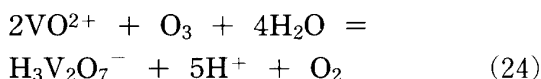
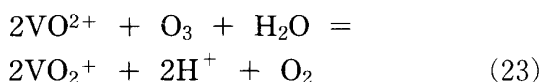


**Fig. 12** Oxidative precipitation of V(IV) by ozone at different pH kept constant by adding 2M KOH solution.  $p_{O_3} = 0.027 \text{ atm}$ ;  $T = 25^\circ\text{C}$ .

酸化が進行し、オゾン吹き込み時間の経過とともに V(IV) が減少し、V(V) のみになることが観察された。酸化物の析出によるバナジウム濃度の低下を見ると、pH1.0 および 2.0 では析出が進行せず停滞するが、pH1.5 の溶液では析出反応が進み、バナジウム濃度が  $1.2 \text{ g/L}$  程度まで低下する。

バナジウム初期濃度を  $1.0 \text{ g/L}$  (Fig. 12 の pH1.0 で到達した最小濃度以下) として V(IV) の酸化物が析出しない濃度範囲の溶液で、V(IV) の酸化の進行を調べた結果を Fig. 13 に示す。pH が 2.5 よりも高い溶液では V(IV) 濃度は低濃度まで時間と共にほぼ直線的に低下し、V(IV) の酸化反応はほぼ一定の速さで進行する。ORP は酸化反応が進行中は非常に緩やか

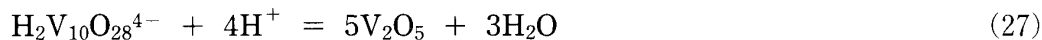
に上昇を続けるが、反応が終了した時点で急激に上昇し、速やかに一定値に達する。一方、2.0以下の pH では V(IV) 濃度は酸化の進行に伴って時間に対する直線的な低下から次第に偏倚し、ORP も緩やかに上昇して最終的な値に漸近する。この傾向は pH が低い程顕著に現れる。このような複雑な変化は、酸化生成物 V(V) の安定化学種が Fig. 9 に示すように pH によって変化することと関連があると考えられる。pH3.7 以下におけるオゾンによる酸化反応は pH によって以下の3つの反応が順次進行するものと推定される。



バナジウム濃度が高く、酸化物の析出が起こる場合の V(V) 濃度の変化および溶存バナジウム濃度の変化を70℃の反応について Fig. 14 に示す。V(IV) の酸化はいずれの pH においても単調に進行するが、水素イオン放出型である析出反応の進行による溶存バナジウム濃度の変化が pH に伴って大きく異なっている。pH1.0 および 1.5 では、 $\text{VO}_2^+$  から  $\text{V}_2\text{O}_5$  が析出すると考えられ、



いったん析出が始まると V 濃度は急に低下する。これに対して  $\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-}$  (多核イオン) からの析出反応が主反応であると考えられる pH2.0 および 2.5 では、



による  $\text{V}_2\text{O}_5$  の析出反応が遅く、溶液中の全 V 濃度が緩やかに低下すると推定される。

バナジウム酸化物は結晶中に多くのイオンや金属元素を格納する特性があると考えられており、オゾン酸化で水溶液から生成した酸化物沈殿へのアルカリイオンの取り込みも興味深い特性の一つである。70℃、4時間で採取した酸化析出物をバナジウムブロンズの鉱物学的表示にならって  $\text{M}_x\text{V}_2\text{O}_y$  と表し、この中の x 値及び y 値を pH に対して Fig. 15 に示した。酸化の度合いを示す y 値は K を含む場合はほぼ5.0となるが、Li 系、Na 系の析出物は、4.96~4.98の値を示している。x 値は pH の上昇に伴い、Li 系では0.14~0.24、Na 系では0.23~0.32、K 系では0.30~0.47の範囲でやや増大する傾向がみられ、Li→Na→K の順に析出物中に多く含まれる。

このように、水溶液中のバナジウムイオン種のオゾン酸化は pH およびバナジウム濃度によって複雑な進行を示すが、反応条件および pH 調整剤の選択によって含水複合酸化物を直接析出させることが出来ると期待される。

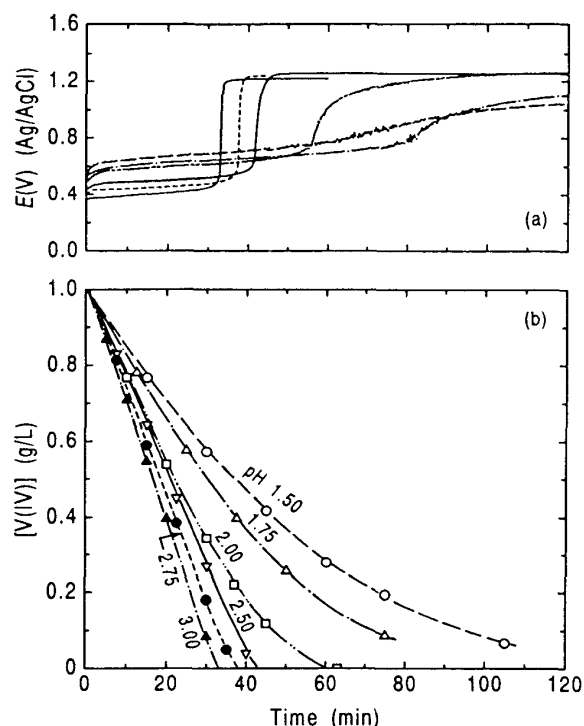
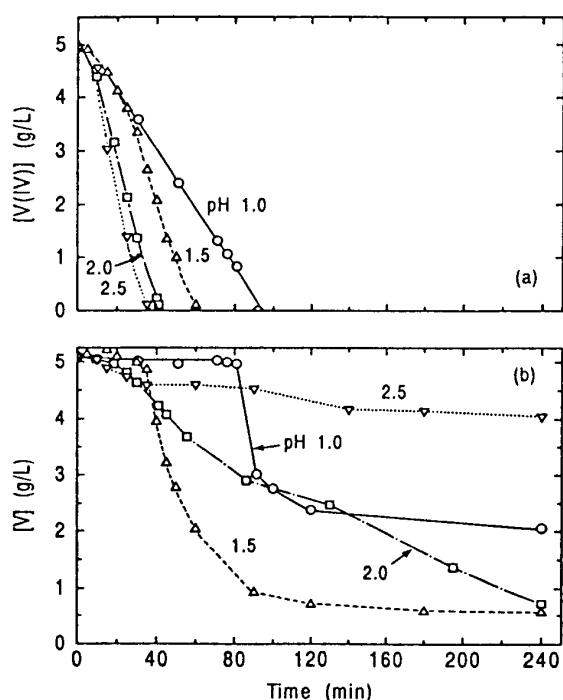
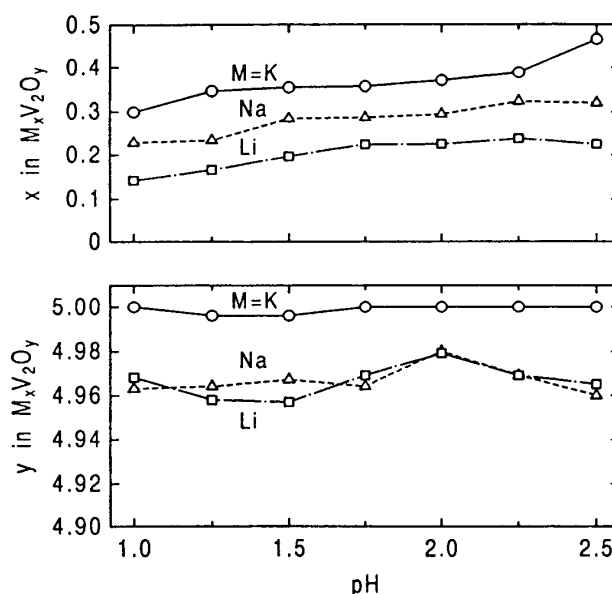


Fig. 13 Oxidation of V(IV) at different pH by ozone.  $p_{\text{O}_3}=0.013$  atm;  $T=25^\circ\text{C}$ .



**Fig. 14** Oxidative precipitation of V(IV) by ozone at different pH kept constant by adding 2M LiOH solution.  $p_{O_3} = 0.027$  atm;  $T = 70^\circ\text{C}$ .



**Fig. 15** Values of  $x$  and  $y$  in  $M_xV_2O_y$  precipitated by ozone oxidation at different pH kept constant by adding 2M LiOH, NaOH or KOH solution.  $[V(IV)]_0 = 0.1$  M;  $p_{O_3} = 0.027$  atm;  $T = 70^\circ\text{C}$ ;  $t = 4$  hr.

### ○ Co(II), Ni(II) の酸化・析出<sup>5)</sup>

Co(II) と Ni(II) イオンは熱力学的データでは非常に類似したものとして示されるが、酸化反応の速さが異なることが知られている。塩素による酸化と同様に、オゾンを用いた酸化反応においても両イオンの酸化反応の速さに差があり、相互の分離への利用が試みられた<sup>86)</sup>。

Co(II) と Ni(II) イオンを含む硫酸塩溶液へのオゾンの吹き込みによる酸化・析出反応の速さ、析出物の組成を決定し、両者の分離の可能性を検討した。

オゾンを作作用させると Co, Ni はそれぞれ  $\text{CoOOH}$  および  $\text{NiOOH}$  として析出することが酸化生成物の X 線回折から示された。



$\text{Co}^{2+}$  および  $\text{Ni}^{2+}$  の単一および混合溶液におけるオゾンによる酸化・析出反応の速さを Fig. 16 に比較した。  $\text{Co}^{2+}$  の酸化・析出は低い pH から進行し、 pH の上昇とともに次第に速くなっていく。一方、  $\text{Ni}^{2+}$  の酸化・析出は単一溶液中では pH が 5.5 程度でも非常に遅く、 pH 6.0~6.5 で急に速さを増すという変化を示す。混合溶液中では、  $\text{Ni}^{2+}$  の酸化・析出反応が単一溶液中よりも低い pH で始まり、 pH 6 付近で反応の速さが著しく上昇し、  $\text{Co}^{2+}$  の酸化よりも速くなる。オゾン酸化による Co と Ni の完全な分離は  $60^\circ\text{C}$  において pH 3 以下の溶液で可能であることが沈殿の化学組成からも示される。

### ○ Mn(II) の酸化・析出<sup>6-13)</sup>

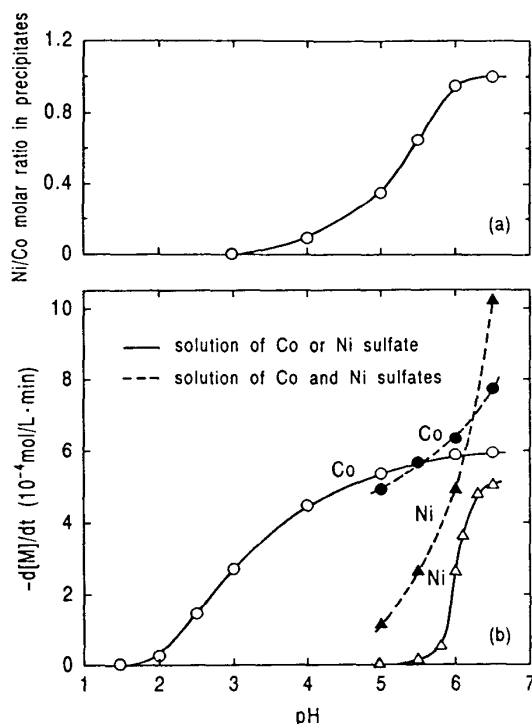
Mn は多くの天然鉱物や人工素材に含まれており、湿式プロセスに頻繁に現れる元素である。化学的にも複雑な挙動を示し、代表的な酸化物も多く見られる。  $\text{MnO}_2$  も多くのタイプの結晶があり、乾電池の材料として工業的に利用されている  $\gamma\text{-MnO}_2$  をはじめ複雑な変態が報告さ



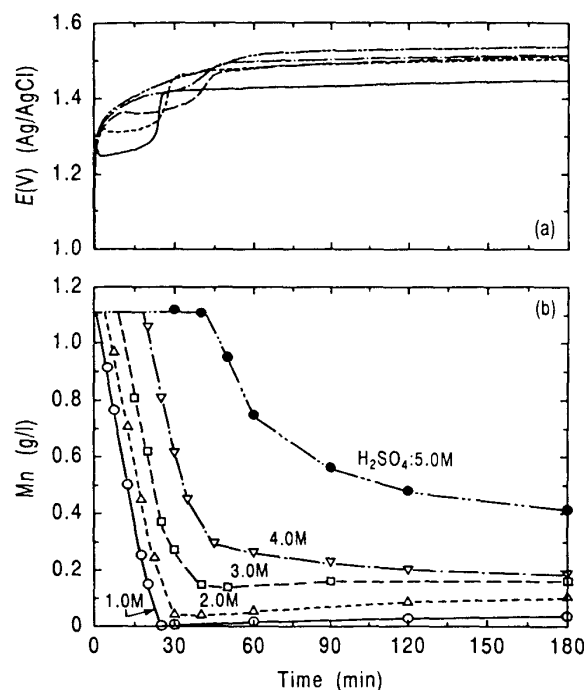
れている。

水溶液中の Mn(II) をオゾン酸化し、 $\text{MnO}_2$  として析出させ、酸濃度および反応温度を調整することによって、形状、表面形状、含水量、比表面積、加熱時の挙動、化学的および電気化学的特性等を広範囲にわたって変化させることが出来ることを観察した。

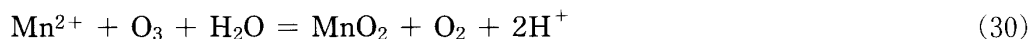
Fig. 17 にオゾン分圧  $2.7 \times 10^{-2} \text{ atm}$ ,  $70^\circ\text{C}$  において反応時間に伴う ORP および溶存マンガン濃度の変化に及ぼす硫酸濃度の影響を示す。酸濃度が低い溶液中の Mn(II) のオゾン酸化では、ORP に 2 段の変化が現れる。第一の領域は



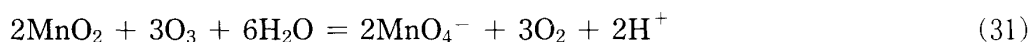
**Fig. 16** (a) Ni/Co molar ratio in the precipitates from solution of cobalt and nickel sulfate for 2 hr and (b) oxidative precipitation rate in solution of cobalt and/or nickel sulfate at different pH by ozone.  $[M(II)]_0 = 1.0 \text{ g/L}$ ;  $p_{\text{O}_3} = 0.0089 \text{ atm}$ ;  $T = 60^\circ\text{C}$ .



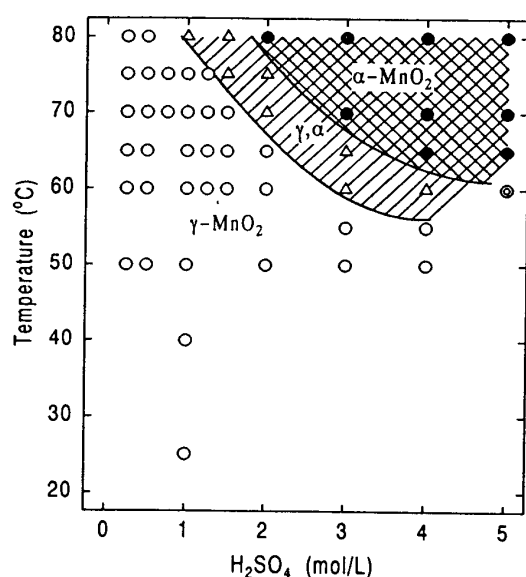
**Fig. 17** Oxidation of Mn(II) by ozone at different acid concentrations.  $p_{\text{O}_3} = 0.027 \text{ atm}$ ;  $T = 70^\circ\text{C}$ .



が主反応であり、Mn(II) の酸化が終了すると、ORP が高い値へ上昇し、 $\text{MnO}_2$  の酸化溶解反応

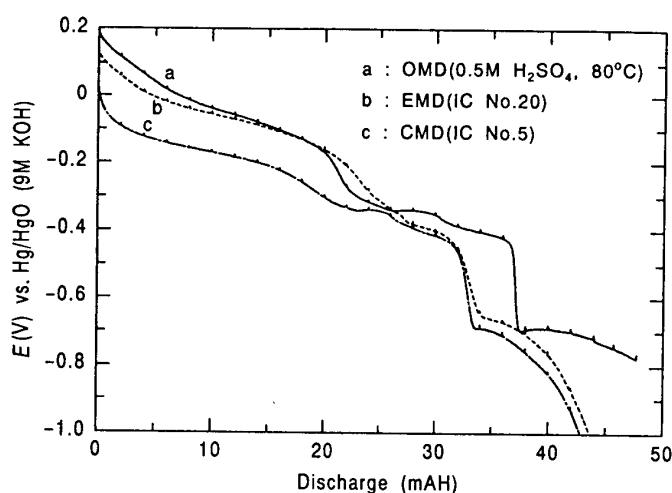


が進行する。 $70^\circ\text{C}$  におけるオゾン酸化による Mn(II) の酸化、 $\text{MnO}_2$  の析出は 5.0M という非常に高い酸濃度でも起こる。いずれの硫酸濃度においても、オゾン吹き込み開始後の停滞時間を経て Mn の濃度の低下が始まり、酸濃度が 3.0M までは酸化・析出反応が Mn の低い濃度まで進行する。 $70^\circ\text{C}$  では酸濃度が 4.0 および 5.0M においても析出がおこるが、析出開始までの時間が長く、反応が非常に遅い。酸濃度が非常に高い溶液では、ORP に 2 段の時間変化が現れず、オゾン吹き込みの開始直後の急な上昇の後、ORP が単調に上昇を続け、反応の経路が異なっていることを示唆している。



**Fig. 18** Diagram presenting types of  $\text{MnO}_2$  produced by ozone oxidation in terms of temperature and acid concentration, based on X-ray diffraction patterns.

○  $\gamma\text{-MnO}_2$ , ●  $\alpha\text{-MnO}_2$ , ⊙ unidentified, △ mixture of  $\gamma\text{-MnO}_2$  and  $\alpha\text{-MnO}_2$



**Fig. 19** Discharge curves of OMD, EMD and CMD. 9M KOH; discharge current = 2.0 mA/0.1 g  $\text{MnO}_2$ ; 25°C.

オゾン酸化によって生成する  $\text{MnO}_2$  のX線回折および化学分析の結果に基づいて、反応時の溶液の酸濃度と温度の組合せによる52点の異なる条件の下で生じた  $\text{MnO}_2$  結晶のタイプを決定した結果を Fig. 18 にまとめて示す。酸濃度が低い溶液では80℃に至る高温まで  $\gamma$  タイプ単相の  $\text{MnO}_2$  が析出している。1.0M 以上の酸濃度では温度が高くなると  $\alpha\text{-MnO}_2$  が析出し始め、酸濃度が高くなるにしたがって  $\alpha$ -および  $\gamma\text{-MnO}_2$  の混合相が生成し始める温度が低くなる。高い酸濃度、高温では  $\alpha\text{-MnO}_2$  単相の析出物が生成する領域がある。また、25～40℃という低い温度で得られた析出物も  $\gamma\text{-MnO}_2$  の回折ピークが見られるが、ピークが弱く、幅広である。

酸化物の化学的活性の尺度として、アルカリ溶液中の放電特性を測定した結果を Fig. 19 に示す。オゾン酸化によって生成する  $\text{MnO}_2(\text{OMD})$  は電池材料として製造されている電解二酸化マンガン(EMD)と同等以上の放電挙動を示している。

このように、オゾン酸化によって得られる  $\text{MnO}_2$  は低温、高酸濃度で生じる含水量が非常に高く、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  イオンに対する交換性に富む結晶から電解二酸化マンガンと同様なX線回折パターンを有する結晶に至る  $\gamma\text{-MnO}_2$  および高酸濃度、高温で現れる  $\alpha\text{-MnO}_2$  と大きく異なる特性を有する。反応条件を変えることによって特性制御された酸化物粒子としてマンガンを分離できる。

○  $\text{Mn}(\text{II})$ 、 $\text{As}(\text{III})$  の酸化・析出による水溶液からの As の除去<sup>14)</sup>

ひ酸、バナジン酸、チタン酸などの金

属酸イオンは硫酸濃度が 1M の硫酸マンガン溶液からオゾン酸化によって生成する析出物中に相当量が含まれる<sup>12)</sup>。この特性を利用して、酸性溶液からひ素とマンガンと同時に析出させてひ素を水溶液から除去する可能性を検討した。

Fig. 20 に  $\text{As}(\text{III})$ 、 $\text{As}(\text{V})$  を含む  $\text{Mn}(\text{II})$  溶液のオゾン酸化・析出によるひ素の除去（ひ酸マンガン法）と  $\text{Fe}(\text{III})$  塩添加による  $\text{As}(\text{V})$  の除去（ひ酸鉄法）に及ぼす pH の影響を示す。As

の初濃度は  $0.0005\text{M}$  ( $=38\text{mg/L}$ ) であり、ひ酸鉄法の処理時間は1時間である。両法とも残留 As 濃度が pH3.5 付近で最小となる。ひ素の除去が可能な pH 範囲は、ひ酸鉄法では Fe(III) 添加量の増加とともに  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  と As(V) の共沈が進み、pH3.5 から高 pH 側に広がり、マンガンとの同時析出では Mn(II) 初濃度が上昇するに従って低 pH 側に広がる。Mn(II) 初濃度が  $0.02\text{M}$  では pH2 以上での残留 As 濃度を現行の排水規制値  $0.1\text{mg/L}$  以下まで低下させることができる。これはオゾンのような高い酸化力を与えることによって Fe(III) が沈殿しない pH 範囲でひ素をマンガンとともに除去できることを示している。また、Fe(II) と Mn(II) が共存する場合にはひ素の除去に協同効果が現れることが明らかになった。

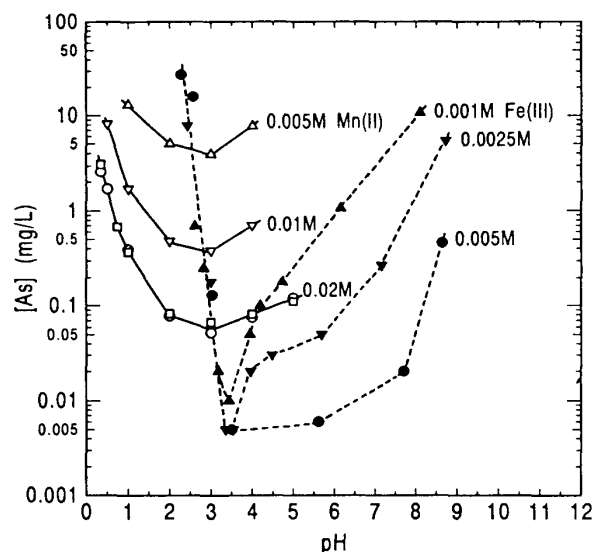


Fig. 20 Removal of arsenic with manganese by ozone oxidation ( $p_{\text{O}_3}=0.010\text{ atm}$ ) and by coprecipitation with ferric hydroxide.  $[\text{As}]_0=0.0005\text{ M}$ ;  $T=25^\circ\text{C}$ .

△ ▽ ○ As(III), □ ▲ ▼ ● As(V)

## 7. おわりに

以上のように水溶液中のイオンのオゾンによる酸化は、低い pH 範囲あるいは酸濃度の高い溶液においても進行し、従来行われてきた過剰の酸を消費して pH を高めるといった操作なしに高い酸化状態をもたらすことが出来る。また、水溶液から過酸化物を直接析出させる、いわゆる酸化・析出反応の反応条件を適正に調整することによって、広範囲にわたって制御された特性を有する酸化物粒子として金属イオンを分離することが出来る。オゾン発生反応の解析が進み、オゾン発生装置の製造技術が進歩することによってオゾン製造の消費エネルギーが大幅に少なくなり、オゾンが広く利用可能な酸化剤になりつつある。いろいろなオゾン酸化反応の解析を進めて、湿式プロセスによる元素分離、酸化物の合成の新しい面が開拓されることが大いに期待される。

## 文 献

- 1) 西村忠久, 戸沢一光: 日本鉱業会誌, **104** (1206), (1988), 549-553.
- 2) 西村忠久, 梅津良昭: 資源・素材学会平成6年春季大会講演要旨集, 187-188.
- 3) 西村忠久, 梅津良昭: 資源・素材学会平成4年春季大会講演要旨集, 137-138.
- 4) 大谷勉, 西村忠久, 梅津良昭: 資源・素材学会平成6年春季大会講演要旨集, 189-190.
- 5) Nishimura, T. and Umetsu, Y.: Hydrometallurgy, **30** (1992), 483-497.
- 6) 西村忠久, 梅津良昭: 資源と素材, **107** (8), (1991), 556-561.
- 7) 西村忠久, 梅津良昭: 資源と素材, **107** (11), (1991), 805-810.
- 8) 西村忠久, 梅津良昭: 資源と素材, **108** (5), (1992), 373-377.
- 9) 西村忠久, 釜谷隆, 梅津良昭: 資源と素材, **108** (6), (1992), 473-477.
- 10) 西村忠久, 梅津良昭, 佐々木正元: 資源と素材, **108** (12), (1992), 891-895.
- 11) 西村忠久, 梅津良昭, 佐々木正元: 資源と素材, **110** (11), (1994), 903-908.
- 12) 西村忠久, 梅津良昭: 資源と素材, 投稿中.

- 13) 西村忠久, 梅津良昭: 資源と素材, 投稿中.
- 14) Nishimura, T. and Umetsu, Y.: *Impurity Control and Disposal in Hydrometallurgical Processes*, Edited by Harris, B. and Krause, E., The Metallurgical Society of CIM, (1994), 91-100.
- 15) Kogelschatz, U., Eliasson, B. and Hirth, M.: *Ozone Sci. Eng.*, **10**, (1988), 367-378.
- 16) Eliasson, B., Hirth, M. and Kogelschatz, U.: *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **20**, (1987), 1421-1437.
- 17) Kozhinov, V.F. and Kozhinov, I.B.: *Ozonirovanie vody*. Stroiizdat, Moscow, (1974)
- 18) 増田閃一: 電学誌, **108** (12), (1988), 1173-1176.
- 19) Foller, P.C. et al.: *J. Electrochem. Soc.*, **129**, (1982), 506-515, 567-570; *J. Phys. Chem.*, **85**, (1981), 3238-3244; *Ozone Sci. Eng.*, **6**, (1984), 29-36; *Chem. Eng. Prog.* **81**, (1985), 9-51.
- 20) Thanos, J.C.G. et al.: *J. Appl. Electrochem.*, **14**(3), (1984), 389-399; *J. Electroanal. Chem.*, **192**, (1985), 37-49; *Electrochim. Acta*, **30**, (1985), 753-756.
- 21) Stucki, S. et al.: *J. Electrochem. Soc.*, **132**, (1985), 367-371; *Swiss Chem.*, **8**, (1986), 31-33; *J. Appl. Electrochem.*, **17**, (1987), 773-778; *J. Electroanal. Chem.*, **228**, (1987), 407-415.
- 22) 青木幸一: 朝日新聞平成2年11月21日号, 12版, p. 20.
- 23) *Solubility Data Series, Vol.7, Oxygen and Ozone*, Edited by Battion, R., International Union of Pure and Applied Chemistry, (1981).
- 24) Stumm, W.: *Hev. Chim. Acta*, **37**, (1954), 773.
- 25) Nadezhdin, A.D.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, (1988), 548-550.
- 26) Mnchew, E.P., Gould, J.P. and Saunders, F.M.: *Ozone Sci. Eng.*, **9**(2), (1987), 165-177.
- 27) Sotelo, J.L., Beltran, F.J., Benitez, F.J. and Beltran, H.J.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, (1987), 39-43.
- 28) Tomiyama, H., Fukutomi, H. and Gordon, G.: *Inorg. Chem.*, **24**, (1985), 2962-2966.
- 29) Buhler, R.E., Staehlin, J. and Hoigne, J.: *J. Phys. Chem.*, **88**, (1984), 2560-2564.
- 30) Forni, L., Bahnemann, D. and Hart, E. J.: *J. Phys. Chem.*, **86**, (1982), 225-259.
- 31) Sehested, K., Holcman, J., Bjergbakke, E. and Hart, E.J.: *J. Phys. Chem.*, **86**, (1982), 2066.
- 32) Roth, J.A. and Sullivan, E.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **20**, (1981), 137-140.
- 33) 河村文一: 日本化学会誌, **53**, (1932), 783-87.
- 34) 河村文一: 日本化学会誌, **54**, (1933), 553-557.
- 35) 河村文一: 日本化学会誌, **55**, (1934), 849-857.
- 36) 佐野教信: 日本公開特許公報, 特開昭62-1829.
- 37) 多田杉彦, 他2名: 日本公開特許公報, 特開昭52-8497.
- 38) 土田幹夫, 他1名: 日本公開特許公報, 特開昭54-38296.
- 39) Bolton, G.L., Sefton, V.B. and Zubryckij, N.: U.S. Patent 4,379,037, 05 Apr. 1983.
- 40) 清水康次: 日本公開特許公報, 特開平4-87686.
- 41) 川西達之, 他1名: 日本公開特許公報, 特開平4-26799.
- 42) Clark, F.F., Nikolic, C.B. and Queneau, P.B.: U.S. Patent 4,034,059, 05 Jul. 1977.
- 43) 渡辺威文, 他2名: 日本公開特許公報, 特開昭50-47814.
- 44) 石渡正次, 他1名: 日本公開特許公報, 特開昭62-260090.
- 45) 河村文雄, 他1名: 日本公開特許公報, 特開昭63-307103.
- 46) 綾部統夫, 他1名: 日本公開特許公報, 特開昭63-243232.
- 47) 綾部統夫, 他1名: 日本公開特許公報, 特開昭63-242934.
- 48) 中津義弘, 他2名: 日本公開特許公報, 特開昭59-78910.
- 49) 石崎紘三, 池畑昭, 清水珠子: 公害, **12** (3), (1967), 29-33.
- 50) 松田好晴, 藤沢敏雄, 藤川修三, 高須芳雄, 田中良枝, 今川博: 日本化学会誌, No.4, (1975), 602-606.
- 51) Zeevalkink, J.A., Visser, D.C., Arnoldy, P. and Boelhouwer, C.: *Water Res.*, **14**(10), (1980), 1375-1385.
- 52) Teramoto, M., Imamura, N., Yatagai, Y., Nishikawa, Y. and Teranishi, H.: *J. Chem. Eng. Jap.*,

- 14**(5), (1981), 383-388.
- 53) Gurol, M.D. and Bremen, W.M.: Environ. Sci. Technol., **19**, (1985), 804-809.
- 54) Gurol, D., Bremen, M. and Holden.: Environ. Prog., **4**(1), (1985), 46-51.
- 55) Gurol, M.D. and Holden, T.E.: Ind. Eng. Chem. Res. **27**, (1988), 1157-1162.
- 56) David, L.D., Kurdziel, M.T. and Carcia, R.D.A.: Print. Acabados Ind. **31**(169), (1989), 63-64, 66-68,
- 57) Nava, F., Soto, H. and Jara, J.: Proc. 24th Canadian Mineral Processors Conference, Ottawa Canada, 1992, Paper No.30.
- 58) Kiss, J. and Orgovan, L.: Chem. Abstr., 1991, 115, 12813y.
- 59) 合田健, 宗宮功, 山田晴美: 用水と廃水, **15**, (1973), 1164-1175.
- 60) Singer, P.C. and Zilli, W.B.: Water Res., **9**, (1975), 127-134.
- 61) Hoigne, J. and Bader, H.: Environ. Sci. Technol., **12**(1), (1978), 79-84.
- 62) Kovalskii, I.O. and Yavorskii, V.T.: Chem. Abstr., 1977, 89, 22037b.
- 63) Kozlov, R.V., Kashtanov, S.A., Stepanov, A.M. and Orlov, A.A.: Chem. Abstr., 1985, 102, 33383e.
- 64) Takizawa, M., Okuwaki, A. and Okabe, T.: Bull. Chem. Soc. Jap., **46**, (1973), 3785-3789.
- 65) Erickson, R.E., Yates, L.M., Clark, R.L. and McEwen, D.: Atmos. Environ., **11**(9), (1977), 813-817.
- 66) Hoffmann, M.R.: Atmos. Environ. **20**(6), (1986), 1145-1154.
- 67) Yeatts, L.R.B.Jr. and Taube, H.: J. Am. Chem. Soc., **71**, (1949), 4100-4105.
- 68) Subramanian, K.N. and Samson, P.: Phis. Chem. Process Metall., Richardoson Conf., Pap., Edited by Jeffes, J.H.E. and Tait, R.J., Inst. Min. Metall., London, (1973), 49-54.
- 69) Yang, T.C. and Neely, W.C.: Anal. Chem., **58**(7), (1986), 1551-1555.
- 70) Loegager, T., Holcman, J., Sehested, K. and Pedersen, T.: Inorg. Chem., **31**(17), (1992), 3526-3529.
- 71) Toui, S.: Ozone Sci. Eng., **13**(6), (1991), 623-637.
- 72) Abukhudair, M.Y., Farooq, S. and Hussain, M.S.: J. Environ. Sci. Hearth, **A24**(4), (1989), 389-407.
- 73) Reckhow, D.A., Knocke, W.R., Kearney, M.J. and Parks, C.: Ozone Sci. Eng., **13**(6), (1991), 675-695.
- 74) Haque, K.E. and Ritcey, G.M.: CIM Bull., **75**, (1982), 127-133.
- 75) Haque, K.E, Laliberte, J.J. and Pruneau, J.: Hydrometallurgy, **17**(2), (1987), 229-238.
- 76) Havlik, T. and Skrobian.M.: Can. Met. Quart., **29**(2), (1991), 133-139
- 77) Medvedev, A.S., Sokratova, N.B., Litman, I.V. and Zelikman, A.N.: Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Tsvetn. Metall., (5), (1985), 50-56.
- 78) 戸沢一光, 西村忠久: 日本鉱業会誌, **92** [1066], (1975), 809-814.
- 79) 西村忠久, 戸沢一光: 日本鉱業会誌, **100**[1161], (1984), 1085-1091.
- 80) Nishimura, T., Itoh, C.T. and Tozawa, K.: *Arsenic Metallurgy Fundamentals and Applications*, Edited by Reddy, R.R., Hendrix, J.L. and Queneau, P.B., Metall. Soc., Warrendale, (1988), 99-112.
- 81) Royson, D. and Hunter, T.C.: TMS/AIME Annuual Meeting Atlanta, USA, Mar. 1983, Paper A83-30, 1-11.
- 82) Boeckelen, A. and Niessner, R.: Vom Wasser, **78**, (1992), 355-362.
- 83) Post, K. and Robins, R.G.: Chem. Engg. in Aust., **1**, (1976a), 17-22.
- 84) Young, D.C.: U.S. Patent 4,851,199, 25 Jul. 1989; U.S. 4,978,511, 18 Dec. 1990.
- 85) 梅津良昭, 赤星俊明: 資源・素材学会'92秋季大会(札幌) E4, (1992), 16-19.
- 86) Nikolic, C., Queneu, P.B., Sherwood, B., Barlow, C. and Simons, C.S.: CIM Bull., (1978), 121-127.